ZUR KENNTNISS

DES

PARANITROZIMMTALDEHYDES.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

KÖNIGLICHEN BAYERISCHEN FRIEDRICH-ALEXANDER-UNIVERSITÄT

ZU ERLANGEN

VORGELEGT VON

CLEMENS GEHRENBECK

AUS CHEMNITZ.

AACHEN, 1888.

DRUCK VON F. N. PALM.

Seiner lieben Mutter

dankbaren Sinnes

gewidmet

vom

Verfasser.

Vorliegende Arbeit wurde im organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Aachen ausgeführt. Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn *Prof. Dr. Michaelis,* dem Leiter dieses Institutes, meinen besten Dank auszusprechen für die freundliche Aufnahme, welche ich in seinem Laboratorium gefunden habe.

Vor allem fühle ich mich gedrungen, Herrn *Dr. Alfred Einhorn,* auf dessen Veranlassung und unter dessen Leitung diese Arbeit ausgeführt wurde, herzlich zu danken für seine Liebenswürdigkeit und für Rath und That, womit er mir während diesen Untersuchungen zur Seite stand.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546422_0066

Den Produkten des pflanzlichen Stoffwechsels haben von jeher die Chemiker ein ganz besonderes Interesse entgegengebracht und manche dieser Substanzen, wie z. B. die Benzoësäure, die Salicylsäure, das Bittermandelöl, sind heute so unentbehrlich geworden, dass sie nicht nur in keinem wissenschaftlichen Laboratorium fehlen dürfen, sondern auch in der Grossindustrie zu technischen und andern Zwecken künstlich dargestellt werden.

Unter den Aldehyden, die im Pflanzenreiche vorkommen, verdient neben dem Bittermandelöl unzweifelhaft der Zimmtaldehyd, welcher sich im Zimmtöl vorfindet, schon deshalb ein besonderes Interesse, weil er das Anfangsglied der ungesättigen aromatischen Aldehyde darstellt. Auffallender Weise ist diese Verbindung noch nicht so häufig Gegenstand chemischer Forschungen gewesen, wie sie es ihrer Bedeutung nach wohl verdiente; es sind uns z. B. eine ganze Reihe ihrer einfachsten Substitutionsprodukte noch vollkommen unbekannt und andere, wie z. B. die Nitroprodukte, sind noch keineswegs eingehend studirt, trotzdem die bisher darüber vorliegenden Untersuchungen schon des Beachtenswerthen genug ergeben haben.

Ohne Zweifel sind es die Arbeiten von *Baeyer* und *Drewsen*[1]) über den Orthonitrozimmtaldehyd, welche unser

[1]) Berl. Ber. 15. 2856; 16. 2205.

Interesse am meisten fesseln; haben diese Forscher doch gezeigt, dass diese Körper bei der Einwirkung reduzierender Agentien in Chinolin, die Muttersubstanz des Chinins, übergeht, eine Reaktion, welche zugleich als Stütze für die in letzter Zeit häufig bestrittene Körner'sche Chinolinformel gelten kann. Ferner haben *Baeyer* und *Drewsen* aber auch die nahen Beziehungen des Orthonitrozimmtaldehydes zum Orthonitrophenylmilchsäurealdehyd dargethan, eine Substanz, welche dadurch besonders ausgezeichnet ist, dass sie bei der Einwirkung von Alkalien in Indigo übergeht.

Was unsere Kenntnisse des Metanitrozimmtaldehydes anlangt, so verdanken wir dieselben den Arbeiten *Kinkelins*,[1]) insbesondere aber haben *von Miller* und *Kinkelin*[2]) daraus eine Base dargestellt, welche in naher Beziehung zum Flavanilin steht, dem prächtigen, gelben Farbstoff, welchen *O. Fischer* und *Ch. Rudolph* näher untersucht haben.

Der Paranitrozimmtaldehyd hingegen ist bisher noch nicht eingehend studirt worden; ich habe mich deshalb entschlossen, denselben zum Gegenstand einer experimentellen Untersuchung zu machen, deren Resultate ich in Folgendem niederlegen will.

In der Literatur finden sich zwei Angaben für die Darstellung von Paranitrozimmtaldehyd vor, eine neuere von *Diehl* und *Einhorn*,[3]) welche den Zimmtaldehyd direkt

---

[1]) Berl. Ber. 18. 483.
[2]) Berl. Ber. 18. 1900.
[3]) Berl. Ber. 18. 2335.

nitrirten, indem sie ihn tropfenweise in ein Gemenge von concentrirter Schwefelsäure und Salpeter einfliessen liessen, wobei neben der Paraverbindung auch Orthonitrozimmtaldehyd entsteht, welche durch die Bisulfitverbindung getrennt wurden. Die andere Angabe rührt von *Göhring*[1]) her und ist der *Baeyer-Drewsen*'schen Methode[2]) zur Darstellung von Orthonitrozimmtaldehyd und Orthonitrobenzaldehyd nachgebildet; sie besteht darin, dass man den Paranitrobenzaldehyd vermittelst zweiprozentiger Natronlauge mit frisch bereitetem Acetaldehyd condensirt, wobei zunächst der Paranitrophenyl β-milchsäurealdehyd, der mit einem Molekül Acetaldehyd krystallisirt, entsteht, welcher beim Kochen mit Essigsäureanhydrid unter Verlust von Wasser und Acetaldehyd in den Paranitrozimmtaldehyd übergeht. Da mir grössere Mengen von Paranitrobenzaldehyd zu Gebote standen, habe ich den zu den nachfolgenden Untersuchungen nöthigen Paranitrozimmtaldehyd nach dieser Methode dargestellt mit der einzigen Abänderung, dass ich das Essigsäureanhydrid durch Eisessig ersetzte; ich erhielt dabei stets 70 % der berechneten Menge Aldehyd. Deshalb habe ich auch Abstand genommen, die Abänderung der Methode von *Kinkelin*[3]) in Anwendung zu bringen, welcher, um den Metanitrozimmtaldehyd aus dem entsprechenden Nitrobenzaldehyd direkt darzustellen in alkoholischer Lösung arbeitete, und dabei nur 50 % Ausbeute erhielt, während *Diehl* und *Einhorn*,[4]) welche diese Methode für den Orthonitrozimmt-

[1]) Berl. Ber. 18. 371.
[2]) Berl. Ber. 16. 2205.
[3]) Berl. Ber. 18. 483.
[4]) Berl. Ber. 18. 2336.

aldehyd anwandten, noch ungünstigere Resultate erhielten. Nach Mittheilung von *Peine*[1]) hat *V. Krszysica*, um Zimmtaldehyd zu erhalten, Bittermandelöl mit Acetaldehyd in wässeriger Lösung condensirt; über die Ausbeute jedoch, welche er nach diesem Verfahren erhielt, macht derselbe keine Angabe.

[1]) Berl. Ber. 17. 2117.

Derivate des Paranitrozimmtaldehydes.

Von den Derivaten des Paranitrozimmtaldehydes haben *Diehl* und *Einhorn*[1]) bis jetzt nur die Phenylhydrazinverbindung, welche orangerothe Krystalle darstellt, die bei 180—181° schmelzen, und ein Reduktionsprodukt beschrieben, welches erhalten wird, indem man Paranitrozimmtaldehyd mit Eisenvitriol und Ammoniak reduzirt, filtrirt und mit Aether ausschüttelt. Beim Verdunsten hinterbleibt dann ein braunrother, metallglänzender Körper, der sich in Eisessig, noch besser in concentrirter Schwefelsäure mit prächtig rother Farbe löst. Die Bildung dieses Reduktionsproduktes ist für den Paranitrozimmtaldehyd charakteristisch und kann dazu dienen, denselben in Spuren zu erkennen. Zu dem Zwecke löst man ihn in Eisessig auf und reduzirt mit Zinkstaub, wobei dann die Rothfärbung sofort auftritt.

In Folgendem sollen einige weitere Derivate des Paranitrozimmtaldehydes beschrieben werden.

Paranitrozimmtaldoxim.

$$C_6H_4\begin{matrix}NO_2\\ CH = CH—CH = N(OH)\end{matrix}$$

Zu der heissen Lösung von Paranitrozimmtaldehyd in absolutem Alkohol gibt man die berechnete Menge salz-

[1]) Berl. Ber. 18. 2337.

saures Hydroxylamin, welches man in möglichst wenig Wasser aufgelöst hat, setzt sodann tropfenweise die wässerige Lösung der Menge kohlensauren Natrons hinzu, welche erforderlich ist, um aus dem salzsauren Salz das freie Hydroxylamin abzuscheiden, und erhitzt drei Stunden am Rückflusskühler. Beim Erkalten scheidet sich Na Cl aus; es wird abfiltrirt und nach dem Einengen des Filtrates krystallisirt nun die Hydroxylaminverbindung in grossen gelben Krystallen aus, welche nach zweimaligem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol den Schmelzpunkt 178—79° zeigen. Die Analyse ergab die verlangten Werthe:

I. 0,1640 gr lieferten 0,0620 H_2O und 0,3380 gr CO_2.

II. 0,2151 gr gaben 27,3 ccm N von 14° und 747 mm B.

Berechnet für $C_9 H_8 N_2 O_3$	Gefunden:	
	I.	II.
4,17 % H	4,20 %	—
56,25 % C	56,15 %	—
14,58 % N	—	14,67 %

Anilid des Paranitrozimmtaldehydes.

$$C_6 H_4 \begin{matrix} NO_2 \\ CH \end{matrix} = CH - CH = N - C_6 H_5$$

Erwärmt man aequivalente Mengen von Paranitrozimmtaldehyd und Anilin in absolutem Alkohol eine halbe Stunde auf dem Wasserbade und lässt erkalten, so scheiden sich gelbe, warzenförmig gruppirte Nädelchen aus.

Dieselben stellen das Anilid des Paranitrozimmtaldehydes dar. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol wird dasselbe in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 132—133° erhalten:

0,1758 gr gaben 17,4 ccm N von 21° und 752 mm B.

Berechnet für $C_{15} H_{12} N_2 O_2$:	Gefunden:
11,11 % N.	11,14 %

Versuche zur Darstellung des Paranitrozimmtaldehyddibromides.

Schon *Zinke* und *von Hagen*[1]) haben bei ihren Untersuchungen über den Zimmtaldehyd auf die Schwierigkeiten hingewiesen, welche sich der Darstellung eines Dibromides entgegenstellen, und *Kinkelin*[2]) beschreibt das Dibromid des Metanitrozimmtaldehydes ebenfalls als einen höchst unbeständigen Körper. Auch meine Versuche, das Dibromid des Paranitrozimmtaldehydes darzustellen, haben zu ähnlichen Resultaten geführt.

Stellt man fein zerriebenen Paranitrozimmtaldehyd in eine Bromatmosphäre, so bildet sich nach einiger Zeit eine braune, zähe Masse, welche an der Luft Wasser anzieht und sich zersetzt, indem sie Bromwasserstoff abgibt. Bei einem zweiten Versuche löste ich die braune Masse schnell in vollständig trocknem Schwefelkohlenstoff. Beim Verdunsten über Schwefelsäure schieden sich weisse Blättchen

[1]) Berl. Ber. 17. 1815.
[2]) Berl. Ber. 18. 485.

aus, welche schnell filtrirt, abgesaugt und analysirt wurden. Die Analyse ergab 35,14 % Br, während die Formel

$$C_6H_4\begin{matrix}NO_2\\CH\,Br—CH\,Br—COH\end{matrix}$$

47, 48 % Br, die Verbindung

$$C_6H_4\begin{matrix}NO_2\\CH{=}CBr—COH\end{matrix}$$

dagegen 31,02 % Br verlangt. Es war also wohl Dibromid entstanden, aber gemengt mit viel Monobromid. Nunmehr wurde noch Paranitrozimmtaldehyd in viel wasserfreien Schwefelkohlenstoff gelöst, die berechnete Menge Brom in Schwefelkohlenstoff zugegeben und über Schwefelsäure verdunsten gelassen. Es schieden sich gelbliche Blättchen aus, welche sich auch nicht analysenrein erhalten liessen. Sie zeigten den Schmelzpunkt 186°, gaben beim Stehen über Schwefelsäure Bromwasserstoff ab und hinterliessen schliesslich das im nächsten Abschnitt zu beschreibende Monobromid. (Der Schmelzpunkt wurde zu 137—138° gefunden.)

Paranitro-α-bromzimmtaldehyd.

$$C_6H_4\begin{matrix}NO_2\\CH = CBr—COH\end{matrix}$$

Zur Darstellung dieses Körpers erwärmt man zweckmässig eine Lösung von Paranitrozimmtaldehyd in Eisessig so lange mit einer Lösung von Brom auf dem Wasserbade, bis die rothe Farbe des Broms bestehen bleibt. Sodann wurde das überflüssige Brom mit etwas Schwefligsäure-

lösung entfernt, mit Thierkohle gekocht und die filtrirte Lösung in viel Wasser gegossen. Es schieden sich gelbliche Flocken aus, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus Essigester gelbliche Nädelchen vom Schmelzpunkt 136° darstellten. Sie stimmten in ihren Eigenschaften vollständig mit denen des sogenannten α-Nitro-α-monobromzimmtaldehydes überein, welchen *Zinke* und *von Hagen*[1]) durch Nitriren des α-Monobromzimmtaldehydes erhielten. Auch die Analyse bestätigte diese Annahme:

0,1136 gr gaben 0,0810 gr Ag Br.

Berechnet für $C_9 H_6 N_3 O_3$	Gefunden:
31,02 % Br	30,50 %

Beim Versetzen der Lösung des Paranitromonobromzimmtaldehydes in Eisessig mit einer Lösung von Phenylhydrazin in Eisessig schieden sich rubinrothe Nadeln ab, welche aus verdünntem Eisessig umkrystallisirt den Schmelzpunkt 153° zeigten und genau übereinstimmten mit der Phenylhydrazinverbindung, welche *Zinke* und *von Hagen* aus ihrem Aldehyd erhielten:

0,1679 gr gaben 18,3 ccm N von 19° und 748,5 mm B.

Berechnet für $C_{15} H_{12} N_3 BrO_2$	Gefunden:
12,14 % N	12,44 %

Was nun zunächst die Constitution des Monobromzimmtaldehydes anlangt, der *Zinke* und *von Hagen* als Ausgangspunkt des erwähnten Nitroderivates diente, so ist derselbe mit der *Glaser*'schen α-Monobromzimmtsäure, die bei 131° schmilzt, genetisch verknüpft worden, indem es gelang, den Aldehyd durch Oxydation mit Chromsäure

[1]) Berl. Ber. 17. 1816.

in Eisessig in diese Säure überzuführen. Als *Glaser* diese Monobromzimmtsäure als α-Säure bezeichnete, hat derselbe damit über die Stellung des Bromatomes in der Seitenkette dieser Säure sich nicht auslassen wollen. Später hat *Barisch*[1]) diese Verbindung auf Grund unglücklich gewählter Analogiefälle als Säure von der Constitution $C_6H_5 - CBr = CH - COOH$ angesprochen, die, wenn man sich der *Baeyer*'schen Nomenklatur bedient, als β-Bromzimmtsäure zu bezeichnen wäre. *Plöchl*[2]) hat später Argumente dafür beigebracht, dass diese Substanz nicht die von *Barisch* angenommene Constitution besitzt, sondern vielmehr die α-Bromzimmtsäure $C_6H_5 - CH = CBr - COOH$ ist. Da *Zinke* und *von Hagen* nicht auf die Arbeit *Plöchl's*, wohl aber auf diejenige von *Barisch* Rücksicht genommen zu haben scheinen, sprachen sie ihren Bromzimmtaldehyd und seine Abkömmlinge als β-Derivate (*Baeyer's* Nomenklatur) an, während sie in der That der α-Reihe angehören und ihrem Bromzimmtaldehyd also die Formel $C_6H_5 - CH = CBr - COH$ zukommt. Demnach enthält auch der von mir aus dem Paranitrozimmtaldehyd dargestellte Paranitrobromzimmtaldehyd, welcher identisch mit dem α-Nitro-α-bromzimmtaldehyd von *Zinke* und *von Hagen* ist, das Bromatom in der α-Stellung und lässt sich folgendermassen formuliren:

$$C_6H_4\begin{matrix}NO_2\\ CH = CBr—COH\end{matrix}$$

In seiner Arbeit über Metanitrozimmtaldehyd hat *Kinkelin*[3]) versucht, die Constitution der von *Zinke* und

[1]) Journ. f. pr. Ch. [2] 20. 182.
[2]) Berl. Ber. 15. 1945.
[3]) Berl. Ber. 18. 485.

von Hagen dargestellten beiden Nitrobromzimmtaldehyde dadurch festzustellen, dass er aus Metanitrozimmtaldehyd den Metanitrobromzimmtaldehyd darstellte und diesen mit den Aldehyden von *Zinke* und *von Hagen* verglich. Es stellte sich heraus, dass der Metanitrobromzimmtaldehyd mit keinem der beiden Aldehyde identisch ist, wie wohl schon im Voraus zu vermuthen war, denn beim direkten Nitriren, wie *Zinke* und *von Hagen* ihre Nitrobromzimmtaldehyde darstellten, entstehen nach den bisher vorliegenden Erfahrungen in der Zimmtsäurereihe meistens nur Ortho- und Paraderivate, so beim Nitriren von Zimmtaldehyd [1]) Zimmtsäure [2]) und Monobromzimmtsäuren [3]). Deshalb ist auch der von *Zinke* und *von Hagen* als β-Nitro-α-bromzimmtaldehyd bezeichnete Körper wohl als Orthonitro-α-bromzimmtaldehyd von der Formel

$$C_6H_4\begin{matrix}NO_2\\ CH=CBr—COH\end{matrix}$$

anzusprechen.

Condensation von Paranitrozimmtaldehyd mit Aceton.

5 gr Paranitrozimmtaldehyd wurden in der Siedehitze in 80 gr absolutem Alkohol gelöst, dazu 15 gr Wasser gegeben und abgekühlt, bis sich die Flüssigkeit eben trübte. In diesem Augenblicke wurden 10 gr durch die Bisulfitver-

[1]) *Diehl* und *Einhorn*, Berl. Ber. 18. 2335.
[2]) *Beilstein* und *Kühlberg*, Ann. 163. 126.
[3]) *Haussmann*. Diss. München 1882.

bindung gereinigtes Aceton hinzugefügt und die Flüssigkeit tropfenweise mit zweiprozentiger Natronlauge versetzt, bis die alkalische Reaktion 5 Minuten bestehen blieb. Hierzu waren 12—13 ccm Natronlauge erforderlich. Nach 12 Stunden filtrirte man das unten näher beschriebene Paradinitrodiphenyldibutinketon ab und es blieb im Filtrat das

Paranitrophenylbutinsäuremethylketon

$$C_6H_4\overset{NO_2}{\underset{}{}}CH=CH-CH=CH-CO-CH_3$$

zurück, welches sich durch Eintragen in die 4—5fache Menge Wasser in bräunlichen Flocken abscheidet, die sich nur schwer abfiltriren lassen, da sie die unangenehme Eigenschaft besitzen, durch die Poren des Filters zu wandern, ein Uebelstand, dem sich leicht begegnen lässt, wenn man die Flüssigkeit, anstatt in reines, in mit Salzsäure angesäuertes Wasser einträgt, wobei sich das Keton dann in voluminösen Flocken abscheidet, die dem Filtriren nunmehr keine Schwierigkeiten mehr entgegensetzen. Man wäscht alsdann mit Wasser aus, entzieht die letzten Reste des Ketons dem Filtrat durch Extraktiren mit Benzol und digerirt das Rohprodukt unter häufigem Umrühren mit verdünnter Sodalösung, um eine Säure zu entfernen, die sich nach dem Filtriren aus der alkalischen Flüssigkeit mit Salzsäure abscheiden lässt und die nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser, nach vorheriger Behandlung mit Thierkohle, als farblose Nädelchen erhalten wird, welche alle Eigenschaften der Paranitrozimmtsäure zeigen. Der Schmelzpunkt liegt bei 286° (die Nädelchen bräunen sich bei 265°) und auch bei der Analyse wurden Zahlen

gefunden, welche sich mit der Theorie im Einklang befinden:

I. 0,2558 gr gaben 0,0941 gr H_2O und 0,5232 gr CO_2.
II. 0,2050 gr gaben 13 ccm N von 22,5 ° und 755,5 mm.

Berechnet für $C_9 H_7 NO_4$	Gefunden:	
	I.	II.
4,12 % H	4,09 %	—
55,67 % C	55,81 %	—
7,22 % N	—	7,12 %

Das von der Paranitrozimmtsäure befreite Keton wurde einige Male aus verdünntem Alkohol unter Anwendung von Thierkohle umkrystallisirt. Man erhält so weisse Nädelchen, die bei 132 ° schmelzen und in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich sind. Die Analyse ergab:

I. 0,1793 gr gaben 0,0848 gr H_2O und 0,4395 gr CO_2.
II. 0,2125 gr gaben 11,9 ccm N von 15,5 ° und 748 mm B.

Berechnet für $C_{12} H_{11} O_3 N$	Gefunden:	
	I.	II.
5,07 % H	5,19 %	—
66,36 % C	66,75 %	—
6,45 % N	—	6,45 %

Die Bildung des Paranitrophenylbutinsäuremethylketons ist also im Sinne folgender Gleichung verlaufen:

$$C_6 H_4 \overset{NO_2}{CH} = CH—COH + \overset{CH_3}{CH_3}\!>\!CO =$$

$$C_6 H_4 \overset{NO_2}{CH} = CH—CH = CH—CO—CH_3 + H_2O$$

Phenylhydrazinverbindung.

$$C_6H_4\begin{matrix}NO_2\\CH\end{matrix}=CH-CH=\begin{matrix}CH_3\\CH\end{matrix}\!\!>\!C=N_2H-C_6H_5$$

Versetzt man eine Lösung von Paranitrophenylbutincarbonsäuremethylketon in absolutem Alkohol mit der berechneten Menge einer alkoholischen Phenylhydrazinlösung und erhitzt sie zum Sieden, so färbt sich die Flüssigkeit roth. Beim Erkalten scheidet sich die Phenylhydrazinverbindung aus, sie wird nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol als rubinrothe Kryställchen vom Schmelzpunkt 209—210° erhalten.

0,1396 gr gaben 15,8 ccm N von 11° und 752 mm B.

Berechnet für $C_{18}H_{17}N_3O_2$	Gefunden:
13,68 % N	13,36 %

Nach den Untersuchungen von *Philips*[1]) traten bei den Verbindungen des Aldehyde mit Phenylhydrazin die beiden Wasserstoffatome der Amidgruppe mit dem Sauerstoffatom der Aldehydgruppe als Wasser aus, so dass der vorliegenden Verbindung die Formel

$$C_6H_4\begin{matrix}NO_2\\CH\end{matrix}=CH-CH=\begin{matrix}CH_3\\CH\end{matrix}\!\!>\!C=N-NH-C_6H_5$$

zukommt.

[1]) Diss. Tübingen 1888. S. 32.

Paradinitrodiphenyldibutinketon.

$$C_6H_4\overset{NO_2}{CH}=CH-CH=CH-CO-CH-CH-CH-\overset{NO_2}{CH}C_6H_4$$

Der Reinigung dieses wie oben beschrieben dargestellten Körpers stellten sich grosse Schwierigkeiten entgegen; nach vielen erfolglosen Versuchen hat sich folgendes umständliche Verfahren bewährt. Man löst das braune Rohprodukt in Eisessig, kocht eine halbe Stunde mit Thierkohle am Rückflusskühler und trägt die noch heisse Flüssigkeit in die 8—10fache Menge Wasser ein. Dabei scheiden sich gelbe Flocken aus, welche man nach 12stündigem Stehen abfiltrirt, um hernach mit dem lufttrockenen Niederschlag die Operation zu wiederholen, wobei dann eine hellgelbe Masse erhalten wird, die sich beim Umkrystallisiren aus Essigsäureanhydrid in hellgelben Nadeln abscheidet, welche bei 216—218° schmelzen und leicht löslich in Eisessig, hingegen unlöslich in Wasser, Aether, Chloroform und Alkohol sind und bei der Analyse Zahlen lieferten, die mit der Theorie in Uebereinstimmung sind:

I. 0,1283 gr gaben 0,0538 gr H_2O und 0,3158 gr CO_2.
II. 0,2156 gr gaben 14,2 ccm N von 15° und 743 mm B.

Berechnet für $C_{21}H_{16}N_2O_5$	Gefunden:	
	I.	II.
4,54 % H	4,65 %	—
67,02 % C	67,13 %	—
7,44 % N	—	7,63 %

Die Bildung dieses Ketons ist also im Sinne folgender Gleichung verlaufen:

$$2\,C_6H_4\begin{matrix}NO_2\\CH\end{matrix} = CH{-}COH + CH_3CO{-}CH_3 =$$

$$(C_6H_4\begin{matrix}NO_2\\CH\end{matrix} = CH{-}CH = CH)_2\,CO + 2\,H_2O$$

Das Paradinitrodiphenyldibutinketon kann auch aus dem Paranitrophenylbutinsäuremethylketon durch Condensation mit Paranitrozimmtaldehyd erhalten werden. Zu dem Zwecke wird 1,8 gr Monoketon und 1,5 gr Paranitrozimmtaldehyd in 52 gr absolutem Alkohol gelöst, mit ca. 5 ccm einer zehnprozentigen Natronlauge versetzt und 8 Tage lang sich selbst überlassen. Es scheiden sich dann bräunliche Flocken, die abfiltrirt, getrocknet und aus Essigsäureanhydrid unter Anwendung von Thierkohle umkrystallisirt, gelbliche Nadeln ergaben, die alle Eigenschaften des oben beschriebenen Ketons zeigen. Die Condensation ist also im Sinne folgender Gleichung verlaufen:

$$C_6H_4\begin{matrix}NO_2\\CH\end{matrix}{-}CH{-}CH\quad CH{-}CO{-}CH_3 + C_6H_4\begin{matrix}NO_2\\CH\end{matrix}{-}CH{-}CH{-}COH$$

$$= (C_6H_4\begin{matrix}NO_2\\CH\end{matrix} = CH{-}CH = CH)_2\,CO + H_2O$$

Paranitrophenylbutincarbonsäure.

$$C_6H_4\begin{matrix}NO_2\\CH\end{matrix} = CH{-}CH = CH{-}COOH$$

Diehl und *Einhorn*[1]) haben die Orthonitrophenylbutincarbonsäure dargestellt, indem sie das Orthonitrophenyl-

---

[1]) Berl. Ber. 18. 2331.

butinsäuremethylketon nach einem von *Rudolph*[1]) aufgefundenen Verfahren mit einer Lösung von unterchlorigsaurem Natron bei Wasserbadtemperatur zersetzten. Alle Versuche, auf diese Weise zur Paranitrophenylbutincarbonsäure zu gelangen, erwiesen sich wohl deshalb als erfolglos, weil der Paranitrophenylbutinsäuremethylketon sich nicht wie die Orthoverbindung in geringer Menge in siedendem Wasser löst und dem unterchlorigsaurem Natron deshalb keinen Angriffspunkt zur Einwirkung darbietet. Die Reaktion vollzieht sich aber mit Leichtigkeit, wenn man das Paranitrophenylbutinsäuremethylketon in gelöstem Zustand mit dem Natriumhypochlorit zusammenbringt und in eine siedend heisse, sehr concentrirte Lösung desselben nach und nach eine Lösung von Paranitrophenylbutinsäuremethylketon in absolutem Alkohol unter Umschütteln einträgt. Gibt man nach beendigter Reaktion zur Flüssigkeit schweflige Säure, so scheidet sich die neue Säure in hellgelben Flocken aus, welche nach 6 Stunden filtrirt, gewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurden. Man erhält die Paranitrophenylbutincarbonsäure dann in gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt 271°. Die Analyse ergab Zahlen, welche mit der Theorie im Einklang stehen:

I. 0,1930 gr gaben 0,0729 gr H_2O und 0,4334 gr CO_2.
II. 0,1450 gr gaben 8,3 ccm N von 17° und 743 mm B.

Berechnet für $C_{11}H_9NO_4$	Gefunden: I.	II.
4,10 % H	4,19 %	—
60,27 % C	59,83 %	—
6,39 % N	—	6,48 %

[1]) D. Reichs-Pat. 21 162. Kl. 12.

Die Reaktion ist also im Sinne folgender Gleichung verlaufen:

$$C_6H_4\overset{NO_2}{CH} = CH—CH = CH—CO—CH_3 + 3\,Cl\,OH =$$

$$C_6H_4\overset{NO_2}{CH} = CH—CH = CH—COOH + CH\,Cl_3 + 2\,H_2O$$

Da diese Darstellungsweise nur eine geringe Ausbeute gab, so habe ich versucht, die Säure nach der *Peckin*'schen Reaktion darzustellen. Die Ausbeuten, welche nach dieser Methode erhalten wurden, waren allerdings etwas günstiger, obgleich sie die theoretisch mögliche Menge bedeutend hinter sich liessen. Es wurden folgende Bedingungen eingehalten: Man erhitzte eine innige Mischung gleicher Theile Paranitrozimmtaldehyds und wasserfreien essigsauren Natrons mit 4 Theilen Essigsäureanhydrid 5 Stunden lang im Paraffinbade am Rückflusskühler auf 190—200°. Nach dem Erkalten löst man die Schmelze in Sodalösung auf, kocht mit Thierkohle, filtrirt und fällt die Säure mit Salzsäure aus. Nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol unter Anwendung von Thierkohle wurden so gelbliche Nadeln erhalten, die in ihren Eigenschaften vollständig mit denen der aus dem Paranitrophenylbutincarbonsäuremethylketon dargestellten Säure übereinstimmten; aus 1 Theil Aldehyd wurden 0,25 Theile der Säure erhalten. Die Analyse gab die geforderten Zahlen:

I. 0,2393 gr gaben 0.1046 gr H_2O und 0,5282 gr CO_2.

II. 0,2023 gr gaben 11,8 ccm N von 12° und 734 mm B.

Berechnet für $C_{11}H_9NO_4$	Gefunden:	
	I.	II.
4,10 % H	4,85 %	—
60,27 % C	60,19 %	—
6,39 % N	—	6,67 %

Paranitrophenylbutincarbonsäure-Aethylester.

$$C_6H_4\overset{NO_2}{CH} = CH-CH = CH-COOC_2H_5$$

Leitet man in eine siedende Lösung von Paranitrophenylbutincarbonsäure in absolutem Alkohol unter Rückfluss 6—8 Stunden trockenes Salzsäuregas ein und lässt die Reaktionsmasse freiwillig verdunsten, so resultirt ein Gemenge von unangegriffener Säure und Ester. Entfernt man die Säure mittelst verdünnter Sodalösung und krystallisirt den Rückstand aus absolutem Alkohol um, so erhält man den Ester als gelbliche Blättchen vom Schmelzpunkt 118°.

0,1603 gr gaben 0,0867 gr H_2O und 0,3482 gr CO_2.

Berechnet für $C_{13}H_{13}NO_4$	Gefunden:
5,82 % H	6,01 %
59,19 % C	59,22 %.

Kupfersalz.

$$(C_6H_4\overset{NO_2}{CH} = CH-CH = CH-COO)_2Cu$$

Versetzt man die heisse Lösung der Paranitrophenylbutincarbonsäure in Ammoniak mit einer ammoniakalischen Kupferlösung und lässt über Schwefelsäure erkalten, so scheidet sich das Kupfersalz nach dem Verdunsten des Ammoniaks in kleinen gelbgrünen Krystallen ab:

0,2098 gr gaben 0,0333 CuO.

Berechnet für $C_{22}H_{16}N_2O_8Cu$	Gefunden:
15,83 % CuO	15,87 %

Silbersalz.

$$C_6H_4\begin{matrix}NO_2\\ CH=CH-CH=CH-COOAg\end{matrix}$$

Gibt man zu einer ammoniakalischen Lösung der Paranitrophenylbutincarbonsäure Silbernitrat, so fällt das Silbersalz als flockiger Niederschlag aus; es ist sofort analysenrein:

0,1645 er gaben 0,0543 gr Ag.

Berechnet für $C_{11}H_8NO_4Ag$	Gefunden:
32,93 % Ag	33,01 %.

Die ammoniakalische Lösung der Paranitrophenylbutincarbonsäure gibt mit Chlorbarium einen flockigen Niederschlag. Die Alkalisalze sind in Wasser sehr leicht löslich.

Tetrabromid der Paranitrophenylbutincarbonsäure.

$$C_6H_4\begin{matrix}NO_2\\ CHBr-CHBr-CHBr-CHBr-COOH\end{matrix}$$

Reibt man eine abgewogene Menge der Paranitrophenylbutincarbonsäure mit etwas mehr als der berechneten Menge Brom zusammen, so findet unter Wärmeentwicklung die Addition von 4 Atomen Brom statt. Das überschüssige Halogen wird mit schwefliger Säure entfernt und das getrocknete weisse Bromid aus mässig verdünntem Alkohol umkrystallisirt, wobei es in weissen Blättchen erhalten wird, die unter Zersetzung bei 254° schmolzen. Die Analyse ergab:

I. 0,3618 gr gaben 0,0601 gr H_2O und 0,3187 gr % CO_2.
II. 0,2360 gr gaben 0,3232 gr Ag Br.

Berechnet für $C_{11}H_9NBr_4O_4$	Gefunden:	
	I.	II.
1,67 % H	1,86 %	—
24,90 % C	24,02 %	—
59,37 % Br	—	58,55 %.

Natronsalz der Paranitrophenyl-γ-δ-dibromaethyl-β-bromacrylsäure.

$$C_6H_4\begin{matrix}NO_2\\ CH\,Br—CH\,Br—CBr\end{matrix} = CH—COO\,Na + 2\,aq$$

Löst man das Tetrabromid der Paranitrophenylbutincarbonsäure in verdünnter Sodalösung unter Erwärmen auf und filtrirt, so scheiden sich bei längerem Stehen silberglänzende, weisse Blättchen aus, welche aus 50—60° warmen Wasser umkrystallisirt wurden. Sie stellen das Natronsalz der Paranitrophenyl-γ-δ-dibromaethyl-β-bromacrylsäure dar, welches 2 Moleküle Krystallwasser enthält, wie folgende Zahlen beweisen:

I. 0,2386 gr verloren 0,0161 gr H_2O und gaben 0,2573 gr Ag Br.

II. 0,3328 gr verloren 0,0222 gr H_2O und gaben 0,0415 gr Na_2SO_4.

Berechnet für $C_{11}H_{11}Br_3O_6Na$	Gefunden:	
	I.	II.
4,46 % Na	—	4,40 %
46,51 % Br	46,13 %	—
6,97 % H_2O	6,75 %	6,67 %

Es hat sich also bei der Einwirkung von Soda auf das Tetrabromid der Paranitrophenylbutincarbonsäure ein Molekül Bromwasserstoff abgespalten und soll weiter unten gezeigt werden, dass höchst wahrscheinlich das am α-Kohlenstoffatom befindliche Halogen mit dem Wasserstoff am β-Kohlenstoffatom ausgetreten ist.

Aus der warmen, wässerigen Lösung des Natronsalzes scheidet sich auf Zusatz von Mineralsäuren die freie Paranitrophenyl-γ-δ-dibromaethyl-β-bromacrylsäure ab, welche aus verdünntem Alkohol in weissen Blättchen vom Schmelzpunkt 206° krystallisirt, die in ihren Eigenschaften vollständig mit der weiter unten beschriebenen Säure übereinstimmen, welche durch direkte Einwirkung von Brom auf Paranitrophenylbutin-ω-dicarbonsäure erhalten wird.

Condensation von Paranitrozimmtaldehyd mit Malonsäure.

C. Stuart[1]) hat durch Condensation von Zimmtaldehyd mit Malonsäure Phenylbutindicarbonsäure

$$C_6H_5\overset{NO_2}{CH} = CH—CH = C\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}$$

erhalten, eine Reaktion, welche sich mit grosser Leichtigkeit auch mit dem Paranitrozimmtaldehyd ausführen lässt, wie im Folgenden gezeigt werden soll.

Beim Erhitzen von gleichen Theilen Paranitrozimmtaldehyd, Malonsäure und Eisessig auf dem Wasserbade am

[1]) Chem. Soc. 1886. I. 365—367.

Rückflusskühler erhält man nach kurzer Zeit eine braune Lösung, aus welcher sich bald gelbe Krystallnadeln abscheiden, ein Zeichen, dass eine Reaktion eingetreten ist; dieselbe ist nach 6 Stunden beendet. Nach dem Erkalten wird die feste Masse mit etwas Eisessig angerührt, der erhaltene Krystallbrei abgesaugt, mit Eisessig gewaschen und getrocknet. Hierauf löst man in Soda, kocht eine halbe Stunde mit Thierkohle, filtrirt und fällt mit Salzsäure. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren mit Eisessig erhält man schöne, gelbe nadelförmige Krystalle vom Schmelzpunkt 208°, welche bei der Analyse folgendes Resultat lieferten:

I. 0,2008 gr gaben 0,0687 gr H_2O und 0,4032 gr CO_2.
II. 0,3264 „ „ 0,1100 „ H_2O „ 0,6539 „ CO_2.
III. 0,1094 „ „ 5,1 ccm N von 18° und 745 mm B.
IV. 0,2068 „ „ 9,1 „ N „ 18° „ 745 „ B.

Berechnet für

$C_{12}H_8O_6N$	I.	II.	III.	IV.
3,42% H	3,76%	3,74%	—	—
54,75% C	54,64%	54,63%	—	—
5,33% N	—	—	5,27%	5,32%

Die Säure ist demnach als Paranitrophenylbutin-ω-dicarbonsäure von der Constitution

$$C_6H_4\begin{matrix}NO_2\\ CH=CH-CH=C<\begin{matrix}COOH\\ COOH\end{matrix}\end{matrix}$$

anzusprechen und die Reaktion im Sinne folgender Gleichung verlaufen:

$$C_6H_4\begin{matrix}NO_2\\CH\end{matrix}=CH-COH+CH_2\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}=$$

$$C_6H_4\begin{matrix}NO_2\\CH\end{matrix}=CH-CH=C\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}+H_2O$$

Die Säure ist wenig löslich in Benzol, Aether und Chloroform, leicht löslich in Alkohol, heissem Wasser und Eisessig.

Diaethylester der Paranitrophenylbutin-ω-dicarbonsäure.

$$C_6H_4\begin{matrix}NO_2\\CH\end{matrix}=CH-CH=C\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix}$$

Leitet man in eine unter Rückfluss siedende Lösung der Paranitrophenylbutin-ω-dicarbonsäure in absolutem Alkohol 8—10 Stunden lang trockenes Salzsäuregas ein und lässt die Reaktionsmasse freiwillig verdunsten, so hinterbleibt ein Gemenge von Ester und unangegriffener Säure. Letztere kann durch Behandeln mit verdünnter Sodalösung entfernt werden und man erhält nach mehrmaligem Umkrystallisiren mit verdünntem Alkohol den Ester wie als weisse Nädelchen, die bei 104—105° schmelzen. Die Analyse ergab:

0,1191 gr gaben 0,0603 H_2O und 0,2617 gr CO_2.

Berechnet für $C_{16}H_{17}NO_6$	Gefunden:
5,33 % H	5,63 % H
60,19 % C	59,93 % C

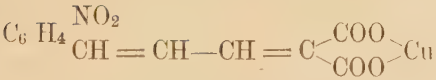
Ammoniaksalz.

Löst man die Paranitrophenylbutincarbonsäure in Ammoniak und lässt über Schwefelsäure freiwillig verdunsten, so hinterbleibt das Salz als gelbliche, amorphe Masse, welche in Wasser ausserordentlich leicht löslich ist. Eine Stickstoffbestimmung der getrockneten Substanz gab die geforderte Zahl:

0,1102 gr lieferten 14,2 ccm von 21° und 748,5 mm B.

Berechnet für $C_{12}H_{15}N_3O_6$	Gefunden:
14,14 % N	14,44 %

Kupfersalz.



Versetzt man die ammoniakalische heisse Lösung der Paranitrophenylbutin-ω-dicarbonsäure mit einer ammoniakalischen Kupferlösung, so scheidet sich nach dem Erkalten beim Verweilen über Schwefelsäure das Kupfersalz in gelbgrünen Krystallen ab.

0,1802 gr gaben 0,0489 gr CuO.

Berechnet für $C_{12}H_7NO_6Cu$	Gefunden:
24,54 % CuO	24,37 %

Silbersalz.

$$C_6H_4\begin{matrix}NO_2\\ CH=CH-CH=C\end{matrix}\begin{matrix}COO\,Ag\\ COO\,Ag\end{matrix}$$

Gibt man zu einer ammoniakalischen Lösung der Paranitrophenylbutin-ω-dicarbonsäure Silbernitrat, so setzt sich das Silbersalz in weissen Flocken ab, welche filtrirt, mit Wasser gewaschen und getrocknet wurden. Sie konnten aus keinem Lösungsmittel umkrystallisirt werden, lieferten aber doch ein befriedigendes Analysenresultat:

0,2592 gr gaben 0,1191 Ag

Berechnet für $C_{12}H_7NO_6Ag_2$	Gefunden:
46,05 % Ag	45,18 %

Ausserdem habe ich versucht, die Alkalisalze und das Bariumsalz darzustellen. Die ersteren sind im Wasser sehr leicht, letzteres dagegen ausserordentlich schwer löslich.

Paranitrophenyl-γ-δ-dibromaethyl-β-bromacrylsäure.

$$C_6H_4\begin{matrix}NO_2\\ CH\,Br-CH\,Br-CBr=CH-COOH\end{matrix}$$

Da die Paranitrophenylbutin-ω-dicarbonsäure eine zweifach ungesättigte Säure ist, so war zu erwarten, dass sie direkt 4 Atome Brom addiren und ein Tetrabromid

$$C_6H_4\begin{matrix}NO_2\\ CH\,Br-CH\,Br-CH\,Br-CBr\end{matrix}\begin{matrix}COOH\\ COOH\end{matrix}$$

liefern würde. Der Versuch hat jedoch gezeigt, dass hierbei eine complicirte Reaktion eintritt.

Bringt man Paranitrobutin-ω-dicarbonsäure bei gewöhnlicher Temperatur mit einem Ueberschuss von Brom zusammen, so löst sich die Säure zunächst unter starker Temperaturerhöhung auf; bald schäumt jedoch die Masse stark auf und es entweicht in Strömen CO_2 und HBr. Reibt man nun kräftig durcheinander und lässt 1—2 Stunden stehen, so verdunstet das Brom und es hinterbleibt eine gelbliche Masse, der die letzten Spuren des Halogens mit schwefliger Säure entzogen werden. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol kann man das entstandene Reaktionsprodukt in seidenglänzenden weissen Blättchen vom Schmelzpunkt 205—206° erhalten, welche bei der Analyse folgendes Resultat lieferten:

I. 0,2924 gr gaben 0,0490 gr H_2O und 0,3040 gr CO_2.
II. 0,1873 „ „ 5,1 ccm N von 27° und 749 B.
III. 0,1700 „ „ 0,2035 gr Ag Br.
IV. 0,1488 „ „ 0,1808 „ Ag Br.

Berechnet für	Gefunden:			
C_{11} H_8 NBr_3 O_4	I.	II.	III.	IV.
1,75 % H	1,86 %	—	—	—
28,82 % C	28,35 %	—	—	—
3,06 % N	—	2,96 %	—	—
52,40 % Br	—	—	51,80 %	52,06 %

Demnach hat die neue Verbindung die empirische Zusammensetzung C_{11} H_8 NBr_3 O_4 und unterscheidet sich von dem erhofften Tetrabromid durch den Mindergehalt von 1 Molekül Kohlensäure und 1 Molekül Bromwasserstoff. Die Substanz ist leicht löslich in Aether, Essigester, Methyl- und Aethylalkohol; auf Zusatz von Wasser zur

alkoholischen Lösung wird sie wieder gefüllt: in Chloroform ist sie schwer löslich, noch schwerer in Benzol.

Um nun die Frage zu entscheiden, ob bei der heftigen Reaktion nicht auch Brom in den Benzolkern eingetreten ist, wurde die Seitenkette der neuen Verbindung wegoxydirt; wobei entweder Paranitrobenzoësäure oder ein Bromderivat derselben entstehen musste.

Zur Ausführung dieses Versuches versetzte man 1 gr des Bromides mit ca. 50 ccm Wasser, machte mit Sodalösung alkalisch und gab nun allmählich bei Wasserbadtemperatur solange von einer dreiprozentigen Chamaeleonlösung hinzu, bis die Rothfärbung bestehen blieb. Durch Zusatz von etwas Alkohol wurde nach dreistündigem Erwärmen das überschüssige übermangansaure Kali reduzirt, vom Braunstein abfiltrirt und nach dem Einengen des Filtrates mit Salzsäure versetzt. Es fielen dabei weisse Flocken aus, die nach dem Umkrystallisiren mit heissem Wasser Nadeln darstellten vom Schmelzpunkt 238 °; sie enthielten kein Brom und zeigten alle Eigenschaften der Paranitrobenzoësäure, welche Annahme auch durch die Analyse bestätigt wurde.

0,1550 gr gaben 0,0466 gr H_2O und 0,2864 gr CO_2.

Berechnet für $C_7 H_5 NO_4$	Gefunden:
2,99 % H	3,34 %
50,29 % C	50,38 %

Durch dieses Ergebniss war festgestellt, dass das neue Bromid alles Brom in der Seitenkette enthält; dass die Verbindung noch eine Säure ist, wurde durch die Darstellung des Aethylesters und des Natronsalzes erwiesen.

Aethylester.

$C_{13}H_{12}NBr_3O_4$.

Leitet man in eine siedende Lösung des Bromides in absolutem Alkohol 8—10 Stunden einen Strom von trocknem Salzsäuregas ein und lässt die Reaktionsmasse freiwillig verdunsten, so bleibt der Ester gemengt mit etwas freier, unveränderter Säure zurück. Da die Gefahr nahe lag, dass durch Behandeln mit Sodalösung dem Produkte Brom entzogen würde, konnte die Säure auf diesem gewöhnlich zur Anwendung gebrachten Wege nicht entfernt werden. Es gelang, nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol den Ester rein als weisse glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 124° zu erhalten:

I. 0,1744 gr gaben 0,0365 gr H_2O und 0,2074 gr CO_2.
II. 0,1243 „ „ 3,3 ccm N von 20° und 754,5 mm B.
III. 0,2086 „ „ 5,3 „ N „ 20,5° „ 754 „ B.

Berechnet für $C_{13}H_{12}NBr_3O_4$	I.	II.	III.
2,47 % H	2,34 %	—	—
32,09 % C	32,43 %	—	—
2,86 % N	—	3,01 %	2,87 %

Natronsalz.

$C_{11}H_7Br_3O_4Na + 2\,aq.$

Löst man das Bromid in sehr verdünnter Sodalösung auf, so scheiden sich allmählich, schneller auf Zusatz von

concentrirter Sodalösung seidenglänzende Blättchen aus, welche sich aus Wasser von 50—60° umkrystallisiren lassen. Sie stellen das mit 2 Molekülen Wasser krystallisirende Natronsalz dar, wie folgende Zahlen beweisen:

I. 0,1034 gr gaben 0.0212 gr H_2O und 0.0975 gr CO_2.
II. 0,1571 „ „ 3,6 ccm N von 11° und 740 mm B.
III. 0,1523 „ „ 0.1678 gr Ag Br.
IV. 0,3479 „ verloren 0,0243 gr H_2O und gaben 0,0483 gr Na_2SO_4.

Berechnet für $C_{11}H_{11}Br_3O_6NNa$	I.	II.	III.	IV.
2,13 % H	2,27 %	—	—	—
25,58 % C	25,72 %	—	—	—
2,71 % N	—	2,64 %	—	—
46,51 % Br	—	—	47,13 %	—
4,46 % Na	—	—	—	4,49 %
6,97 % H_2O	—	—	—	6,97 %

Dieses Natronsalz sowohl wie die demselben zu Grunde liegende Säure sind identisch mit dem aus dem Tetrabromid der Paranitrophenylbutincarbonsäure erhaltenen Natronsalz und der daraus abgeschiedenen Säure.

Wenn man sich von dem Verlaufe der Reaktion Rechenschaft geben will, welche bei der Einwirkung von Brom auf die Paranitrophenylbutin-ω-dicarbonsäure stattfindet, so darf man wohl annehmen, dass sich zunächst das Tetrabromid

$$C_6H_4\begin{matrix}NO_2\\ CHBr—CHBr—CHBr—CBr\end{matrix}\begin{matrix}COOH\\ COOH\end{matrix}$$

bildet, ein Körper, welcher an einem Kohlenstoffatom 2 Carboxyl-Gruppen und 1 Bromatom gebunden enthält,

ein Umstand, der es kaum zweifelhaft erscheinen lässt, dass im Verlauf der Reaktion dieses, eine besondere Stellung einnehmende Bromatom mit dem benachbarten Wasserstoffatom als Bromwasserstoff austritt. Es wirft sich nun weiter die Frage auf, ob dieses intermediär gebildete Bromid in der zweiten Phase der Reaktion zuerst CO_2 oder HBr abspaltet. Würde zuerst CO_2 austreten, so müsste das Paranitrophenylbutincarbonsäuretetrabromid

$$C_6H_4\overset{NO_2}{\underset{}{}}CHBr—CHBr—CHBr—CHBr—COOH$$

entstehen, welches schon früher und zwar als das Reaktionsprodukt von Brom auf die Paranitrophenylbutincarbonsäure beschrieben wurde. Diese Verbindung ist aber beständig und spaltet beim Erwärmen bis zu ihrem bei 254° liegenden Schmelzpunkt Bromwasserstoff nicht ab. Deshalb erscheint es wahrscheinlich, dass aus dem vorübergehend gebildeten Paranitrophenylbutin-ω-dicarbonsäuretetrabromid sich zuerst HBr spaltet, wobei eine Dicarbonsäure von der Formel

$$C_6H_4\overset{NO_2}{\underset{}{}}CHBr—CHBr—CBr=C\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}$$

gebildet wird, welche ebenfalls unbeständig ist und in der dritten Phase der Reaktion CO_2 austreten lässt und in die Paranitrophenyl-γ-δ-dibromaethyl-β-bromacrylsäure übergeht. Der wahrscheinliche Verlauf der Reaktion spiegelt sich also in folgenden Formeln wieder:

1. $$C_6H_4\overset{NO_2}{\underset{}{}}CHBr—CHBr—CHBr—CBr\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}$$

2. $C_6H_4\overset{NO_2}{\underset{CHBr—CHBr-CBr}{}} = C\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}$

3. $C_6H_4\overset{NO_2}{\underset{CHBr—CHBr—CBr}{}} = CH—COOH$

Paranitrophenyldibrombutincarbonsäure.

$$C_6H_4\overset{NO_2}{\underset{C_2HBr—CBr}{}} = CH—COOH$$

Erwärmt man die Paranitrophenyl-γ-δ-dibromaethyl-β-bromacrylsäure mit concentrirten Lösungen der kohlensauren Alkalien, so scheiden sich beim Erkalten neben harzigen Substanzen, welche die Reinigung erschweren, Alkalisalze einer neuen Säure aus. Der Versuch hat gezeigt, dass man am geeignetsten in folgender Weise verfährt: Löst man 1 gr der Paranitrophenyl-γ-δ-dibromaethyl-β-bromacrylsäure in 11 gr einer 30%tigen Lösung von kohlensaurem Kali und erwärmt kurze Zeit auf dem Wasserbade, so scheiden sich beim Erkalten Krystallflitter ab; die Füllung wird vollständig durch Hinzufügen von viel festem K_2CO_3. Der isolirte Niederschlag wird in Wasser gelöst, filtrirt und die neue Säure mit Salzsäure gefällt, wobei sie sich in geblichen Flocken abscheidet welche durch Umkrystallisiren aus Eisessig in hellgelben Blättchen vom Schmelzpunkt 242—244° erhalten werden können: sie gaben bei der Analyse folgendes Resultat:

I. 0,1177 gr gaben 0,0267 gr H_2O und 0,1495 gr CO_2.
II. 0,1097 „ „ 0,0260 „ H_2O „ 0,1385 „ CO_2.
III. 0,1963 „ „ 0,1957 „ Ag Br.
IV. 0,2373 „ „ 7,4 ccm N von 16° und 743 mm B.
V. 0,1325 „ „ 4,4 „ N „ 19,5° „ 749 „ B.

Berechnet für

$C_{11}H_7NBr_2O_4$	I.	II.	III.	IV.	V.
1,86 % H	2,52 %	2,65 %	—	—	—
35,01 % C	34,64 %	34,35 %	—	—	—
42,44 % Br	—	—	42,64 %	—	—
3,71 % N	—	—	—	3,55 %	3,75 %

Diese Säure, welche leicht löslich in Alkohol und Eisessig, aber unlöslich in Wasser ist, hat die empirische Zusammensetzung $C_{11}H_7NBr_2O_4$, enthält also ein HBr weniger als die Paranitrophenyl-γ-δ-dibrom-β-bromacrylsäure und ist aus derselben gemäss folgender Gleichung entstanden:

$$C_6H_4\begin{matrix}NO_2\\CHBr-CHBr-CBr=CH-COOH\end{matrix}=C_{11}H_7NBr_2O_4 + HBr$$

Da es kaum wahrscheinlich sein dürfte, dass diese Säure eine dreifache Bindung enthält, so wird derselben eine der beiden folgenden Constitutionsformeln zukommen:

$$C_6H_4\begin{matrix}NO_2\\CH=CBr-CBr=CH-COOH\end{matrix}$$

oder:

$$C_6H_4\begin{matrix}NO_2\\CBr=CH-CBr=CH-COOH\end{matrix}$$

Die Säure löst sich in Alkalien und Ammoniak leicht auf. Aus letzterer Lösung fallen auf Zusatz von $BaCl_2$ und $CaCl_2$ die entsprechenden Salze als voluminöse Niederschläge aus. Kocht man die freie Säure mit $CuCO_3$, so geht ein Kupfersalz in Lösung, welches sich aus der eingeengten Flüssigkeit in gelbgrünen Kryställchen abscheidet. Eine Analyse des bei 100° getrockneten Salzes lieferte folgendes Resultat:

0,1455 gr gaben 0,0152 gr CuO.

Berechnet für $C_{22}H_{20}N_2Br_4O_8Cu$	Gefunden:
9,95 % CuO	10,44 %

Paranitrophenylbutincarbonsäuredihydrobromid.

$C_{11}H_{11}NBr_2O_4$.

Ich habe HBr auf die Paranitrophenylbutin-ω-dicarbonsäure einwirken lassen in der Hoffnung, dass es gelingen möchte, an diese zweifach ungesättigte Säure 2 Moleküle Bromwasserstoff zu addiren und so zu einer Substanz zu gelangen, welche möglicherweise durch Einwirkung von Soda ein Doppellakton liefern würde, Erwartungen, welche sich nicht erfüllt haben.

Erwärmt man die Paranitrophenylbutin-ω-dicarbonsäure mit einem Ueberschuss einer bei 0° gesättigten Lösung von HBr in Eisessig im Einschmelzrohr 6 Stunden im Wasserbade, so öffnen sich nach dem Erkalten die Röhren mit Druck. Giesst man die Reaktionsmasse nun in viel Wasser, so scheidet sich zunächst eine braune, weiche Masse aus, welche man 5—6 Tage unter Wasser

welches häufig erneuert werden muss, stehen lässt. Dabei erstarrt das Reaktionsprodukt allmählich und kann dann beim Umkrystallisiren aus Eisessig unter Anwendung von Thierkohle in weissen, festen Krystallen vom Schmelzpunkt 146—147° erhalten werden. Dieselben sind leicht löslich in Eisessig, Chloroform und Alkohol, schwerer in Aether und Benzol, jedoch unlöslich in Wasser. Bei der Analyse wurden folgende Zahlenwerthe erhalten:

I. 0,2736 gr gaben 0,0709 gr H_2O und 0,3475 gr CO_2.
II. 0,1814 „ „ 0,1781 „ Ag Br.
III. 0,1609 „ „ 5,3 ccm N von 16° und 734,5 mm B.

Berechnet für

$C_{11}H_{11}NBr_2O_4$	I.	II.	III.
2,88 % H	2,87 %	—	—
34,65 % C	34,63 %	—	—
41,99 % Br	—	42,01 %	—
3,67 % N	—	—	3,70 %

Die vorliegende Verbindung hat also die empirische Zusammensetzung $C_{11}H_{11}NBr_2O_4$, enthält demgemäss ein Molekül CO_2 weniger als das erwartete Additionsprodukt, welches sich zweifellos intermediär gebildet hatte.

Da der neue Körper, wie im folgenden Abschnitt gezeigt werden wird, ein β-Lakton liefert, so hat sich das Bromatom des einen Moleküls HBr an das β-Kohlenstoffatom und der Wasserstoff an das α-Kohlenstoffatom begeben, hingegen lässt sich nicht entscheiden, wie sich das zweite Molekül Bromwasserstoff angelagert hat; es muss daher die Frage offen bleiben, ob dem Additionsprodukt die Formel

$$C_6H_4\begin{matrix}NO_2\\ CH\,Br—CH_2—CH\,Br—CH_2—COOH\end{matrix}$$

oder

$$C_6H_4\begin{matrix}NO_2\\ CH_2—CH\,Br—CH\,Br—CH_2—COOH\end{matrix}$$

zukommt.

Lakton der Paranitrophenylvinyl-β-oxypropionsäure.

$$C_6H_4\begin{matrix}NO_2\\ CH=CH—\end{matrix}\begin{matrix}O—CO\\ |\quad\ |\\ CH—CH_2\end{matrix}$$

Das Bromwasserstoffadditionsprodukt lösst sich in überschüssiger Sodalösung in der Kälte vollständig auf, die Flüssigkeit lässt aber nach einiger Zeit silberglänzende weisse Blättchen ausfallen, deren Abscheidung nach 24 Stunden beendet ist. Krystallisirt man dieselben aus absolutem Alkohol um, so zeigen sie den Schmelzpunkt 110—111°; sie enthalten kein Brom mehr, lösen sich leicht in absolutem Alkohol, Essigester, aber schwer in Aether und sind unlöslich in Wasser. Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

I. 0,1579 gr gaben 0,0606 gr H_2O und 0,3489 gr CO_2.
II. 0,1500 „ „ 8,8 ccm N von 14° und 752 mm B

Berechnet für	Gefunden:	
$C_{11}H_9NO_4$	I.	II.
4,11 % H	4,26 %	—
60,28 % C	60,38 %	—
6,39 % N	—	6,75 %

Die neue Verbindung besitzt also die empirische Zusammensetzung $C_{11}H_9NO_4$ und unterscheidet sich vom Ausgangsprodukt durch den Mindergehalt von 2 Molekülen HBr; sie ist isomer mit der Paranitrophenylbutincarbonsäure und, wie aus ihren Eigenschaften hervorgeht, als ein Lakton auszusprechen.

Unlöslich in kalten kohlensauren Alkalien löst sie sich, zumal beim Erwärmen, in ätzenden Alkalien unter Bildung einer neuen Säure auf, aus deren sauren Lösungen sie selbst beim Erwärmen nicht zurückgebildet wird, was schon darauf schliessen lässt, dass die Verbindung ein β-Lakton ist, eine Ansicht, welche bestätigt wird durch das Verhalten derselben beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt, wobei sie CO_2 entbindet, eine Reaktion, welche für die β-Laktion charakteristisch ist und bis jetzt an γ- und δ-Laktonen noch nicht beobachtet wurde. Die Kohlensäure konnte in der Weise nachgewiesen werden, dass man die Verbindung wenige Grade über ihren Schmelzpunkt erhitzte und die entbundene CO_2 in Barytwasser leitete, welche dabei getrübt wurde. Demnach ist es nicht zweifelhaft, dass das β-Lakton der Paranitrophenylvirylmilchsäure

$$C_6H_4\begin{matrix}NO_2\\ CH=CH\end{matrix}\begin{matrix}O\\ |\\ CH\end{matrix}\begin{matrix}-CO\\ |\\ -CH_2\end{matrix}$$

vorliegt. Dieses Lakton ist aus dem Natronsalz des Paranitrophenylbutincarbonsäuredihydrobromides in der Weise entstanden, dass dieses NaBr abspaltete und zunächst in das β-Lakton der Paranitrophenylbromaethylmilchsäure gemäss folgender Gleichung überging:

$$C_6H_4\overset{NO_2}{\underset{C_2H_3Br}{}}—CHBr—CH_2—COONa =$$

$$C_6H_4\overset{NO_2}{\underset{C_2H_3Br}{}}—\underset{|}{\overset{O}{CH}}—\underset{|}{\overset{CO}{CH_2}} + NaBr$$

Unter dem weiteren Einfluss von Soda spaltet dieses intermediäre Bromwasserstoffadditionsprodukt des Laktons HBr ab und geht in das β-Lakton der Paranitrophenylvinyl β-Milchsäure über:

$$C_6H_4\overset{NO_2}{\underset{C_2H_3Br}{}}—\underset{|}{\overset{O}{CH}}—\underset{|}{\overset{CO}{CH_2}} \quad —HBr =$$

$$C_6H_4\overset{NO_2}{\underset{CH}{}} = CH—\underset{|}{\overset{O}{CH}}—\underset{|}{\overset{CO}{CH_2}}$$

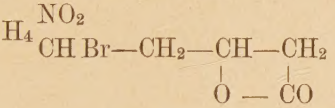
Die Richtigkeit dieser Auffassung der Laktonbildung lässt sich experimentell bestätigen, indem es nämlich unschwer gelingt, das bromhaltige Zwischenprodukt zu isoliren. Neutralisirt man das in Wasser suspendirte Bromwasserstoffadditionsprodukt der Paranitrophenylbutincarbonsäure nämlich äusserst vorsichtig, unter Vermeidung eines Ueberschusses mit Soda und filtrirt nöthigenfalls die neutral reagirende Flüssigkeit von der ungelösten Substanz ab, so scheidet sich über Nacht jenes Zwischenprodukt in weissen Täfelchen ab. Die Verbindung ist leicht in heissem Alkohol und Essigester, schwerer in Aether, Benzol und Chloroform löslich. Zur Analyse wurde dieselbe aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, sie zeigte dann den Schmelzpunkt 146° und lieferte folgende Werthe:

0,0922 gr Substanz gaben 0,0345 gr Wasser und 0,1482 gr Kohlensäure

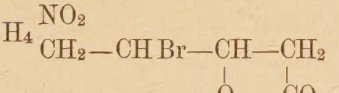
0,1029 gr Substanz gaben 0,0633gr. Ag Br.

Berechnet für $C_{11} H_{10} N Br_4$	Gefunden:
44,00 % C	43,96 %
3,33 % H	4,15 %
26,64 % Br	26,33 %

Der Körper hat demnach die empirische Zusammensetzung $C_{11} H_{10} N Br_4$, ob ihm aber die Constitutionsformel



oder



zukommt, liess sich nicht entscheiden.

Es bleibt nunmehr noch übrig, zu zeigen, dass dieses bromhaltige Zwischenprodukt unter Abspaltung von Bromwasserstoff wie es die obige Gleichung verlangt in der That in das β-Lakton der Paraniterophnylvirylmilchsäure übergeht. Zu dem Zwecke gibt man Sodalösung zu der in neuer Mischung von Alkohol und Essigaether gelösten Verbindung und lässt im Vacuum eindunsten; entfernt man hernach die überschüssige Soda und das gebildete Bromatrium mit Wasser, so bleibt alsdann das β-Lakton des Paranitrophenylvinylmilchsäure zurück, welches nach dem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol zwischen 110—111° schmilzt.

Die Bildung dieser beiden β-Laktone beansprucht insofern ein allgemeineres Interesse, als sie zeigt, dass bei der vorliegenden und vielleicht auch bei anderen gesättigten aromatischen Nitrosäuren, die ausser am β-, noch an einem entferntern Kohlenstoffatom Halogen enthalten, unter der Einwirkung von Soda der Laktonschluss nur vermittelst des der Carbonylgruppe zunächst gelegenen Halogenatoms erfolgt.